

Poboljšanje rada sustava bistrenja sirove vode akumulacijskog jezera Pakra

KUI – 21/2011
Prispjelo 1. rujna 2010.
Prihvaćeno 2. lipnja 2011.

N. Zečević*

Petrokemija d. d., PC Proizvodnja gnojiva,
Postrojenje za pripremu, obradu i distribuciju vode,
44 320 Kutina, Hrvatska

Prvi korak u obradi sirove vode akumulacijskog jezera Pakra za potrebe proizvodnje gnojiva u Petrokemiji d. d. započinje oksidacijom organskih tvari u sirovoj vodi plinovitim klorom, Cl_2 . Nakon toga slijede tehnološki postupci bistrenja i filtriranja pomoću flokulatora, odnosno pješčanih filtara. Izvedba flokulatora i pješčanih filtara omogućava samo uklanjanje suspendiranih tvari iz sirove vode, bez utjecaja na njezinu ukupnu tvrdoću. Kontrola rada flokulatora te uklanjanje suspendiranih tvari iz sirove vode postiže se dodavanjem vodenih otopina aluminijeva sulfata, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ i organskog polielektrolita odgovarajućih koncentracija. Učinkovitost tehnološkog procesa flokulacije kontrolira se laboratorijskim određivanjem razlike m-alkaliteta na ulazu odnosno izlazu sirove vode iz flokulatora. Optimalna iskustvena vrijednost razlike m-alkaliteta za najučinkovitije bistrenje iznosi $0,65 \text{ mmol L}^{-1}$ za pH sirove vode između 7,0 i 8,0. Prije obrade izbistrene vode sustavom ionske dekarbonatizacije i demineralizacije, radi zaštite ionskih masa od suviška slobodnog Cl_2 , dodatno se provodi dodavanje vodene otopine natrijeva bisulfit, NaHSO_3 , odgovarajuće koncentracije. Kako bi se postiglo optimalno doziranje plinovitog Cl_2 u sirovu vodu, poboljšao tehnološki proces bistrenja u flokulatoru te optimalno doziranje vodene otopine NaHSO_3 , predložen je poboljšani sustav kontinuirana mjerenja koncentracija slobodnog Cl_2 u sirovoj i izbistrenoj vodi te razlike pH na ulazu odnosno izlazu iz flokulatora. Laboratorijskim ispitivanjem pokazano je da prosječna razlika pH od 0,65 do 0,75 na ulazu odnosno izlazu iz flokulatora uz pH sirove vode od 7,0 do 8,0 jednako učinkovito zamjenjuje laboratorijsko određivanje m-alkaliteta. Isto tako pokazana je povratno-uzročna veza između mase doziranog plinovitog Cl_2 u sirovu vodu, razlike u pH na ulazu i izlazu iz flokulatora te mase doziranog NaHSO_3 . Predloženim kontinuiranim mjerenjem koncentracije slobodnog Cl_2 i pH u sirovoj i izbistrenoj vodi postiže se poboljšani i siguran sustav bistrenja sirove vode uz istodobnu godišnju uštedu na plinovitom Cl_2 od 15 % te na NaHSO_3 od 50 %.

Ključne riječi: *Sirova voda, flokulator, bistrenje, slobodni Cl_2 , pH, kontinuirano mjerenje*

Uvod

Prvi korak u tehnološkom postupku obrade sirove vode za potrebe petrokemijske industrije je oksidacija ukupne organske tvari i drugih tvari u njoj. Za navedenu namjenu uglavnom se provodi kloriranje sirove vode plinovitim Cl_2 ili spojevima na bazi klora, koji otapanjem u vodi djeluju oksidirajuće. Osim što dolazi do uklanjanja ukupne organske tvari i drugih tvari u sirovoj vodi, čime se postižu potrebni preduvjeti za učinkovitije bistrenje sirove vode u flokulatoru, odvija se i proces uništavanja mikroorganizama i biljne flore. Međutim nekontrolirani tehnološki postupak kloriranja sirove vode uzrokuje povećanje koncentracija otrovnih spojeva trihalometana i haloootenih kiselina¹ uz istodoban negativan utjecaj na daljnju obradu sirove vode ionskim izmjenjivačima.^{2,3,4} Naime, masene koncentracije slobodnog Cl_2 u sirovoj vodi iznad $\gamma = 0,2 \text{ mg L}^{-1}$ uzrokuju oksidaciju funkcijskih skupina ionskih izmjenjivača, što za posljedicu ima smanjenje kapaciteta ionske izmjene.⁵ Zbog toga je potrebno smanjiti koncentraciju slobodnog Cl_2 prije ionske izmjene. Dekloriranje vode obično se provodi dodatkom vodenih otopina NaHSO_3 odgovarajućih koncentracija ili se provodi filtriranje vode aktivnim ugljenom.⁶

Nakon tehnološkog postupka kloriranja sirove vode slijede procesi koagulacije i flokulacije pri čemu se uklanjaju preostale grubo i koloidno dispergirane čestice, u posebno izvedenim reaktorima za bistrenje sirove vode uz dodatak koagulanata, odnosno flokulanata. Koagulanti i flokulanti su kemijski spojevi koji omogućavaju učinkovitije uklanjanje grubo i koloidno dispergiranih čestica iz sirove vode uzrokujući destabilizaciju dispergiranih čestica. Destabilizacija grubo i koloidno dispergiranih čestica u sirovoj vodi uzrokuje smanjenje elektro-kinetičkih sila koje nastoje držati čestice međusobno odvojenima. Navedeni procesi uključuju smanjenje površinskih naboja na česticama te stvaranje kompleksnih aglomeracija neutraliziranih čestica koloida koji oblikuju taložne suspenzije. Kontrola dodatka koagulanata, odnosno flokulanata u tehnološkom postupku bistrenja sirove vode putem flokulatora provodi se vizualno te laboratorijskim određivanjem m-alkaliteta sirove vode na ulazu, odnosno izbistrene vode na izlazu iz flokulatora. Na osnovi iskustvenih podataka određuje se optimalna razlika m-alkaliteta između navedenih vrijednosti, koja se onda primjenjuje kao osnova za tehnološko vođenje procesa bistrenja sirove vode. Na navedene procese obrade sirove vode utječu koncentracija organske tvari, koncentracija dodanih kemijskih spojeva, pH, temperatura i zamućenost sirove vode te vrijeme međudjelovanja između dodanih kemijskih

* Nenad Zečević, dipl. inž.,
e-pošta: nenad.zecevic@petrokemija.hr

spojeva i onečišćenja u sirovoj vodi.⁷ Radi postizanja maksimalne kontrole obrade sirove vode u flokulatoru, a na temelju laboratorijskih ispitivanja kemijskih pokazatelja njezine kvalitete predložen je poboljšani sustav kontinuiranog praćenja bistrjenja sirove vode. Predloženi sustav kontinuiranog praćenja bistrjenja sirove vode sastoji se od kontinuiranog mjerenja koncentracija slobodnog Cl_2 i pH u sirovoj, odnosno izbistrenoj vodi. Pokazano je da se predloženim sustavom kontinuiranog mjerenja navedenih veličina omogućuje ušteda kemikalija za obradu sirove vode te postizanje učinkovitih uvjeta tehnološkog procesa bistrjenja sirove vode bez subjektivnih utjecaja operatera, uz maksimalnu zaštitu ionskih izmjenjivača od suviška dodanog plinovitog Cl_2 .

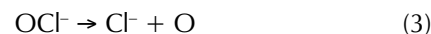
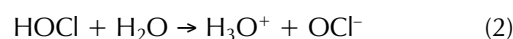
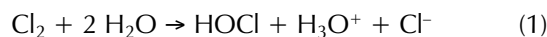
Eksperimentalni dio

Radi postizanja poboljšanog rada sustava za bistrjenje sirove vode te određivanja svih potrebnih mjernih veličina za uspostavljanje kontinuiranog praćenja kemijskih pokazatelja sirove i izbistrene vode uzimani su uzorci sirove i izbistrene vode akumulacijskog jezera Pakra. Uzorkovanje sirove i izbistrene vode provodilo se prema standardnoj propisanoj proceduri.^{8,9} Određivanje koncentracije slobodnog Cl_2 ,^{10,11} pH,¹² m-alkaliteta,^{13,14} ukupne i kalcijeve tvrdoće,^{15,16} ukupne organske i suspendirane tvari^{17,18} u sirovoj i izbistrenoj vodi također se provodilo prema standardnim procedurama. Kako bi se dobili pouzdani pokazatelji za uspostavljanje kontinuiranog sustava praćenja obrade sirove vode, u obzir su se uzeli rezultati laboratorijskih određivanja 330 uzoraka sirove i izbistrene vode u razdoblju od listopada 2009. do kolovoza 2010. Uzorkovanje se provodilo na mjestima gdje je predviđeno postavljanje uređaja *in situ* za mjerenje koncentracije slobodnog Cl_2 te pH u sirovoj, odnosno izbistrenoj vodi.

Za analizu su primijenjeni dnevni rezultati mjerenja razine vode u akumulacijskom jezeru Pakra od 7:00 h, koje su provele Hrvatske vode. Iz priloženih podataka vidljivo je da se održavanjem razine sirove vode u akumulacijskom jezeru Pakra na planiranoj vrijednosti postiže zadovoljavajuća kvaliteta sirove vode koja se može okarakterizirati kao meka voda⁶ sa zadovoljavajućim koncentracijama SiO_2 i Fe. Pokazano je da sirova voda akumulacijskog jezera Pakra, kao polazna sirovina za potrebe petrokemijske industrije, posjeduje vrlo dobru kvalitetu za dobivanje izbistrene i demineralizirane vode. Prvi korak obrade sirove vode započinje dodavanjem plinovitog Cl_2 u sirovu vodu iz posebno izvedenih čeličnih spremnika ukupnog obujma $V = 800 \text{ L}$, u kojima se nalazi ukapljeni tehnički Cl_2 pod tlakom od $p = 15 \text{ bar}$ i temperaturom okoline. Posebno izvedenim sustavom koji se sastoji od vakuumskeg regulatora, mjerila tlaka, mjerila protoka, dozirnog ventila, grijača te crpki provodi se kloriranje sirove vode ovisno o njezinoj kvaliteti. Dodatkom Cl_2 u sirovu vodu počinje reakcija s otopljenim organskim i anorganskim spojevima u vodi, u sklopu triju vrsta kemijskih reakcija koje uključuju:

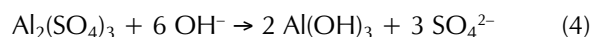
1. ireverzibilne reakcije Cl_2 s Mn, Fe i H_2S , pri čemu se poboljšava kvaliteta vode bez utjecaja na dezinfekciju
2. reverzibilne reakcije Cl_2 s organskom tvari i NH_3 , pri čemu nastaju trihalometani i ostatni vezani Cl_2 koji posjeduju slaba dezinfekcijska svojstva

3. disocijacija Cl_2 u vodi, pri čemu nastaju učinkoviti dezinficirajući spojevi hipoklorna kiselina i hipokloritni ion prema sljedećem nizu reakcija



Iz navedenog niza reakcija vidljivo je da nastaje atomni kisik koji je snažno dezinfekcijsko sredstvo. Dezinfekcijske značajke Cl_2 u vodi temelje se na oksidirajućoj snazi slobodnih atoma kisika te reakcijama supstitucije klorom u staničnim stijenkama patogenih organizama što uzrokuje njihovu razgradnju.⁷ Učinkovitost dezinfekcije određuje se mikrobiološkom kontrolom vode, pri čemu je potrebno osobito voditi računa o optimalnoj pH-vrijednosti. Dezinfekcija vode pomoću Cl_2 učinkovito se provodi u području pH od 5,5 do 7,5.⁷ Kako bi se provela učinkovita dezinfekcija i proces bistrjenja sirove vode, potrebno je radi svih navedenih razloga dodati odgovarajuću koncentraciju Cl_2 , čime se osigurava njegova dovoljna količina u obliku slobodnog Cl_2 . Potreba za Cl_2 određuje se prema koncentraciji organske tvari u vodi, pH vode, vremenu kontakta i temperaturi.⁷ Budući da se na postojećem sustavu dodavanje plinovitog Cl_2 provodi na osnovi laboratorijskih analiza koncentracija slobodnog Cl_2 u sirovoj vodi koje se provode svakih 12 sati obradom rezultata ispitivanja koncentracija slobodnog Cl_2 u sirovoj vodi došlo se do zaključka o neučinkovitosti vođenja procesa kloriranja samo njegovim laboratorijskim određivanjem.

Dodatak plinovitog Cl_2 osim što pozitivno djeluje na dezinfekciju sirove vode isto tako uzrokuje jednim dijelom i njezino bistrjenje djelomičnim uklanjanjem organskih i drugih tvari. Bistrjenje sirove vode akumulacijskog jezera Pakra provodi se nakon dodatka plinovitog Cl_2 u posebno izvedenom flokulatoru. U flokulatoru se provodi samo bistrjenje sirove vode dodatkom vodenih otopina $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ te organskog polielektrolita. Vodena otopina $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ odgovarajuće koncentracije destabilizira zeta-potencijal (ζ) koloidnih čestica u sirovoj vodi, pri čemu nastaje ne-topljivi hidroksid uz smanjenje pH obrađene vode.^{18,19,20,21} Mehanizam djelovanja vodene otopine odgovarajuće koncentracije $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ može se opisati sljedećim kemijskim reakcijama:



Proces flokulacije poboljšava se dodatkom vodenih otopina organskog polielektrolita odgovarajućih koncentracija, čiji dodatak uzrokuje aglomeriranje nastalih flokula, odnosno brže taloženje i uklanjanje iz zone bistrjenja. Proces bistrjenja sirove vode u postojećem flokulatoru nadzire se vizualno te laboratorijskim određivanjem razlike m-alkaliteta sirove vode na ulazu, odnosno izbistrene vode na izlazu iz flokulatora svakih 12 sati. Iskustvom se došlo da podatka da se idealno bistrjenje sirove vode postiže kada je razlika m-alkaliteta između dviju laboratorijski određenih vrijednosti $0,65 \text{ mmol L}^{-1}$. U slučaju manje ili veće razlike m-alkaliteta provodi se korekcija doziranja vodenih otopina $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ i organskog polielektrolita. Korekcijom obujamskog protoka vodene otopine $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ utječe se na pH sirove, odnosno izbistrene vode, što je

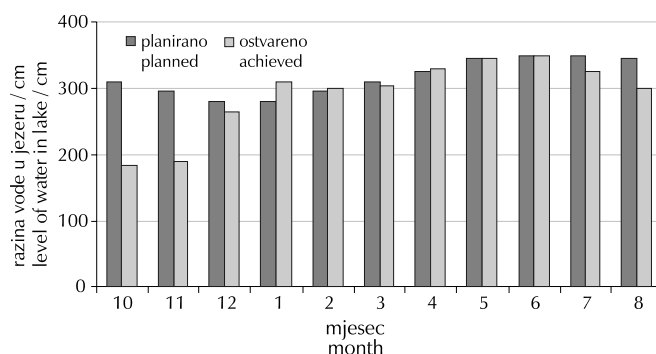
vidljivo iz spomenutih reakcija. Praćenjem rezultata u razdoblju od listopada 2009. do kolovoza 2010., uzimajući u obzir kvalitetu sirove vode navedenu u tablici 1 te masene koncentracije vodenih otopina $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ od 120 g L^{-1} i organskog polielektrolita od 1 g L^{-1} , došlo se do podatka da se razlika m-alkaliteta može jednako učinkovito zamijeniti razlikom pH sirove, odnosno izbistrene vode na ulazu/izlazu iz flokulatora. Na 330 prosječno ispitanih vrijednosti pH sirove vode na ulazu u flokulator, odnosno izbistrene vode na izlazu iz flokulatora, uzimajući u obzir navedene vrijednosti kvalitete sirove vode te protok doziranog plinovitog Cl_2 , došlo se do podatka da razlika pH od 0,65 do 0,75 jednako učinkovito zamjenjuje razliku m-alkaliteta od $0,65 \text{ mmol L}^{-1}$.

Predloženi poboljšani kontinuirani sustav praćenja procesa dezinfekcije i bistrenja sirove vode *in situ* sastoji se od dvaju mjerila koncentracija slobodnog Cl_2 te dvaju pH-metara. Mjerila koncentracija slobodnog Cl_2 postavila bi se na toku vode ispod mjesta na kojemu se dodaje plinoviti Cl_2 u sirovu vodu te ispred mjesta dodavanja vodene otopine NaHSO_3 . Prvo postavljeno mjerilo kaskadno bi se povezalo sa sustavom doziranja plinovitog Cl_2 u sirovu vodu, dok bi se drugo mjerilo isto tako kaskadno povezalo sa sustavom doziranja vodene otopine NaHSO_3 . Na navedeni način provodila bi se automatizirana korekcija masenog protoka plinovitog Cl_2 u sirovu vodu, odnosno obujamskog protoka NaHSO_3 u izbistrenu vodu na temelju izmjerene vrijednosti koncentracije slobodnog Cl_2 u sirovoj odnosno izbistrenoj vodi. Prosječna ciljana vrijednost masene koncentracije slobodnog Cl_2 na prvom mjerilu podesila bi se na vrijednost od $0,20 \text{ mg L}^{-1}$, pri čemu se ne bi smjela prekoračiti vrijednost od $0,30 \text{ mg L}^{-1}$, dok bi na drugom mjerilu prosječna ciljana vrijednost iznosila $0,10 \text{ mg L}^{-1}$, pri čemu se ne bi smjela prekoračiti maksimalna vrijednost od $0,20 \text{ mg L}^{-1}$ slobodnog Cl_2 . Izmjereni kontinuirani signal izravno bi provodio korekcije masenog protoka plinovitog Cl_2 u sirovu vodu, odnosno obujamskog protoka vodene otopine NaHSO_3 u izbistrenu vodu. Isto tako dva kontinuirana mjerila pH *in situ* sirove, odnosno izbistrene vode postavila bi se na ulazu/izlazu iz flokulatora. Razlika izmjerenih vrijednosti bila bi kaskadno povezana sa sustavom doziranja vodenih otopina $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ i organskog polielektrolita. Prosječna ciljana vrijednost razlike dvaju mjerenja pH postavila bi se na 0,70, pri čemu bi dopušteno područje odstupanja bilo $\pm 0,05$. U slučaju prekoračenja razlike pH izvan dopuštenog područja izmjereni signal izravno bi utjecao na obujamski protok vodenih otopina $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ i organskog polielektrolita. Predloženi poboljšani kontinuirani sustav praćenja bistrenja sirove vode prikazan je na slici 3 gdje su vidljive sve ostvarene kaskadne veze između izmjerenih signala i sustava doziranja odgovarajućih kemijskih sredstava u pojedinim dijelovima industrijskog procesa. Na navedeni način, ako bi se masena koncentracija slobodnog Cl_2 u sirovoj vodi prije ulaska u flokulator održavala na prosječnoj vrijednosti od $0,20 \text{ mg L}^{-1}$, a nikad ne bi prelazila $0,30 \text{ mg L}^{-1}$, uspjelo bi se uštedjeti 15 % plinovitog Cl_2 te 50 % vodene otopine NaHSO_3 .

pH sirove, odnosno izbistrene vode određivan je standardnim pH-metrom MP220K s mjernim područjem pH od 0,00 do 14,00, preciznošću $\pm 0,01$ te temperaturnom korekcijom.

Rezultati i rasprava

Akumulacijsko jezero Pakra prostire se na ukupnoj površini od $2\,724 \text{ km}^2$, što mu kod kote 108,0 m n. m. omogućuje najveće dopušteno punjenje do razine od 400 cm. U navedenom slučaju jezero može akumulirati obujam vode od oko $11\,000\,000 \text{ m}^3$. Kako bi se održavala konstantna kvaliteta sirove vode u akumulacijskom jezeru Pakra, tijekom godine provodi se plan održavanja razine vode u akumulaciji, uz dopušteno odstupanje $\pm 20 \text{ cm}$. Za ispunjavanje uvjeta održavanja planske razine vode u akumulacijskom jezeru Pakra upotrebljava se upusna ustava u koritu rijeke Pakre, dovodni kanal Jamarice, ispusna ustava u nasipu akumulacije te vrećasta brana i spojni kanal Pakra–Ilova. Na slici 1 prikazana je usporedba plana i ostvarene prosječne razine sirove vode u akumulacijskom jezeru Pakra, dok su u tablici 1 prikazani statistički pokazatelji kvalitete vode. Razine i kvaliteta sirove vode pratili su se u razdoblju od listopada 2009. do kolovoza 2010. Na slici 2 prikazani su rezultati laboratorijskog određivanja masene koncentracije slobodnog Cl_2 u sirovoj vodi prije obrade u flokulatoru KSU45101, gdje su prikazani podatci za razdoblje od listopada 2009. do kolovoza 2010., odnosno ukupno 330 ispitanih uzoraka, koji iskazuju 24-satni prosjek. Za učinkovitu dezinfekciju te uklanjanje organskih i drugih tvari, kao pomoć prilikom tehnološkog procesa bistrenja sirove vode, iskustvom se došlo do podatka da se najbolja kvaliteta vode prije tehnološkog postupka bistrenja postiže ukoliko se masena koncentracija slobodnog Cl_2 u vodi kreće u području od 0,10 do $0,30 \text{ mg L}^{-1}$.



Slika 1 – Usporedba plana i ostvarene prosječne razine sirove vode u akumulacijskom jezeru Pakra u razdoblju od listopada 2009. do kolovoza 2010.

Fig. 1 – Comparison of planned and achieved average level of raw water in reservoir lake Pakra in the period from October 2009 to August 2010

Isto tako masena koncentracija slobodnog Cl_2 veća od $0,20 \text{ mg L}^{-1}$ uzrokuje u daljnjem procesu obrade izbistrene vode na ionskim izmjenjivačima oksidaciju funkcionalnih skupina, odnosno gubitak radnog kapaciteta izmjene iona.⁵ Dakle u slučaju prekoračenja koncentracija slobodnog Cl_2 izvan iskustvenih granica mora se korigirati protok plinovitog Cl_2 , kako bi se postigla idealna vrijednost uz minimalnu potrošnju kemikalija.

Međutim na slici 2 vidljivo je da na navedeni način korekcija dodavanja plinovitog Cl_2 u sirovu vodu na temelju 12-satnih laboratorijskih analiza nije najučinkovitiji način vođenja tehnološkog procesa kloriranja sirove vode. Iz prikazanih rezultata vidljivo je da od ukupno 330 ispitanih laboratorijskih

T a b l i c a 1 – Statistički pokazatelji kvalitete sirove vode akumulacijskog jezera Pakra u razdoblju od listopada 2009. do kolovoza 2010.
T a b l e 1 – Statistical indicators of raw water quality in reservoir lake Pakra in the period from October 2009. to August 2010

Pokazatelj kvalitete Quality indicator	Broj uzoraka sirove vode = 330 Number of raw water samples = 330								
	pH	m-alkalitet / mmol L ⁻¹ m-alkalinity / mmol L ⁻¹	UT / °dH	CaT / °dH	γ(KMnO ₄) / mg L ⁻¹	γ(Cl ⁻) / mg L ⁻¹	γ(susp. tvar) / mg L ⁻¹ γ(susp. matter) / mg L ⁻¹	γ(SiO ₂) / mg L ⁻¹	γ(Fe) / mg L ⁻¹
x_{\min}	6,7	1,5	4,4	2,8	16,1	10,0	12,8	3,2	0,79
x_{\max}	9,3	2,6	8,4	5,2	35,4	24,3	38,8	15,4	1,18
x_{prosjeck} x_{average}	7,6	1,9	6,2	4,2	23,9	12,8	19,8	8,4	0,79

skih uzoraka masene koncentracije slobodnog Cl₂, 91 uzorak, odnosno 27,6 % je izvan gornje iskustvene granice od 0,30 mg L⁻¹. Znači da je trećinu vremena promatranog razdoblja doziranje plinovitog Cl₂ bilo nepotrebno, pri čemu se ostvarivao dodatni trošak na potrošnji plinovitog Cl₂ uz potencijalnu opasnost oksidacije funkcionalnih skupina ionskih izmjenjivača. Uzrok navedenoj situaciji je tromost sustava kojem je potrebno dulje razdoblje za smanjenje odnosno povećanje koncentracije slobodnog Cl₂ u sirovoj vodi. U tablici 2 prikazani su rezultati praćenja potrošnje plinovitog Cl₂ u ovisnosti o obujmu obrađene sirove vode s prosječnom kvalitetom prikazanom u tablici 1 za razdoblje od listopada 2009. do kolovoza 2010. Iz navedenih podataka vidljivo je da je kod prosječno ostvarene kvalitete sirove vode za postizanje srednje vrijednosti masene koncentracije slobodnog Cl₂ u sirovoj vodi od 0,23 mg L⁻¹ potrebno ukupno dozirati 4,54 mg L⁻¹ plinovitog Cl₂.

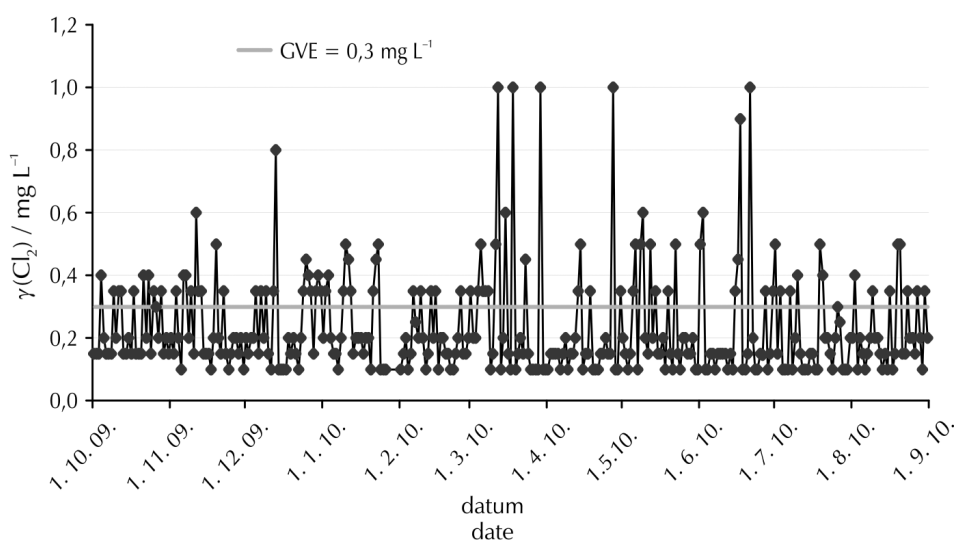
Razlika vrijednosti između masene koncentracije slobodnog Cl₂ i masene koncentracije ukupnog dodanog Cl₂ ukazuje na potrebu za klorom u sirovoj vodi, odnosno masu klora koja je reagirala prema spomenutim trima kemijskim reakcijama.

T a b l i c a 2 – Prosječne masene koncentracije ukupnog, potrebnog i slobodnog Cl₂ u sirovoj vodi akumulacijskog jezera Pakra za razdoblje od listopada 2009. do kolovoza 2010.

T a b l e 2 – Average mass concentration of total, demand, and free Cl₂ in the raw water of reservoir lake Pakra in the period from October 2009 to August 2010

Q(sirova voda) / m ³ h ⁻¹ Q(raw water) / m ³ h ⁻¹	746
q(Cl ₂) / kg h ⁻¹	3,36
γ(Cl ₂ – ukupno) / mg L ⁻¹ γ(Cl ₂ – total) / mg L ⁻¹	4,54
γ _{lab} (Cl ₂ – slobodan) / mg L ⁻¹ γ _{lab} (Cl ₂ – free) / mg L ⁻¹	0,23
Δγ(Cl ₂ – potrebno) / mg L ⁻¹ Δγ(Cl ₂ – demand) / mg L ⁻¹	4,32

Budući da u promatranom razdoblju prosječna koncentracija slobodnog Cl₂ u sirovoj vodi zadovoljava iskustveno postavljene granice te da je ta vrijednost vrlo blizu dopuštene maksimalno preporučene vrijednosti koja uzrokuje oksidaciju funkcionalnih skupina ionskih izmjenjivača, i dalje je



S l i k a 2 – Prosječni rezultati laboratorijskog određivanja masene koncentracije slobodnog Cl₂ u sirovoj vodi prije obrade na flokulatoru KSU45101 za razdoblje od listopada 2009. do kolovoza 2010.

F i g. 2 – Average results of the laboratory determination of free Cl₂ mass concentration in raw water prior to treatment through reactor KSU45101 in the period from October 2009 to August 2010

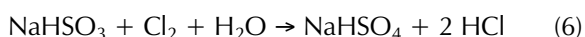
27,6 % ispitanih prosječnih uzoraka izvan iskustvenih vrijednosti. Ako se uzme u obradu navedenih 27,6 % prosječnih uzoraka sirove vode u kojima dolazi do prekoračenja masene koncentracije slobodnog Cl_2 iznad $0,30 \text{ mg L}^{-1}$, dolazi se do podataka prikazanih u tablici 3. Iz podataka u tablici 3 vidljivo je da je od ukupno 91 uzorka, u kojima prosječna masena koncentracija slobodnog klora iznosi $0,50 \text{ mg L}^{-1}$, minimalna vrijednost od 35 mg L^{-1} određena u 18 uzoraka, a u 23 uzorka je određena maksimalna koncentracija veća od $1,00 \text{ mg L}^{-1}$. Potrebno je spomenuti da najveća masena koncentracija slobodnog klora koja se može odrediti primijenjenom kolorimetrijskom^{10,11} metodom iznosi $1,00 \text{ mg L}^{-1}$.

Tablica 3 – Statistički pokazatelji prosječnih masenih koncentracija slobodnog Cl_2 u sirovoj vodi za slučajeve prekoračenja maksimalno iskustvene vrijednosti od $0,30 \text{ mg L}^{-1}$ za razdoblje od listopada 2009. do kolovoza 2010.

Table 3 – Statistical indicators of average mass concentration of free Cl_2 in raw water for exceeding cases of proposed limit value of $0,30 \text{ mg L}^{-1}$ in the period of October 2009 to August 2010

	Broj uzoraka sirove vode number of samples of raw water
$\gamma(\text{Cl}_2 - \text{slobodan})_{\text{prosijek}} / \text{mg L}^{-1}$ $\gamma(\text{Cl}_2 - \text{free})_{\text{average}} / \text{mg L}^{-1}$	0,50 91
$\gamma(\text{Cl}_2 - \text{slobodan})_{\text{max}} / \text{mg L}^{-1}$ $\gamma(\text{Cl}_2 - \text{free})_{\text{max}} / \text{mg L}^{-1}$	1,0 23
$\gamma(\text{Cl}_2 - \text{slobodan})_{\text{min}} / \text{mg L}^{-1}$ $\gamma(\text{Cl}_2 - \text{free})_{\text{average}} / \text{mg L}^{-1}$	0,35 18

Kako bi se provela preventivna zaštita funkcionalnih skupina ionskih izmjenjivača u daljnjem procesu obrade izbistrene vode, suvišak slobodnog Cl_2 u izbistrenoj vodi uklanja se kontinuiranim dodatkom vodene otopine NaHSO_3 odgovarajuće koncentracije. NaHSO_3 uklanja slobodni Cl_2 iz izbistrene vode putem sljedeće kemijske reakcije:³



Koncentracija slobodnog Cl_2 se prije usmjeravanja izbistrene vode na ionski izmjenjivač provjerava svakih 12 sati na procesnom toku ispod mjesta dodavanja vodene otopine NaHSO_3 . Statističkom obradom 330 prosječnih uzoraka izbistrene vode nakon dodatka vodene otopine NaHSO_3 dolazi se do podatka da prosječna vrijednost masene koncentracije slobodnog Cl_2 iznosi manje od $0,10 \text{ mg L}^{-1}$. Pri tome je potrebno naglasiti da niti na jednom ispitanom uzorku nije izmjereno prekoračenje masene koncentracije slobodnog Cl_2 iznad $0,10 \text{ mg L}^{-1}$. Iz navedenih podataka te podataka o prosječnim vrijednostima navedenim u tablicama 2 i 3 može se zaključiti da je primijenjeni sustav praćenja masenih koncentracija slobodnog Cl_2 i doziranja plinovitog Cl_2 , odnosno vodene otopine NaHSO_3 ograničen s obzirom na tromost sustava.

U tablici 4 prikazane su prosječne vrijednosti pH i m-alkalitet sirove, odnosno izbistrene vode na ulazu/izlazu iz flokulatora, uz prosječnu vrijednost masene koncentracije slobodnog Cl_2 od $0,23 \text{ mg L}^{-1}$. Učinkovita zamjena m-alkalitet razlikom pH je logična iz razloga što se dodatkom

vodenih otopina $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$ neutraliziraju hidrok-sid, karbonat i hidrogenkarbonat, pri čemu dolazi do promjene pH. Titrimetrijskim određivanjem m-alkalitet sirove odnosno izbistrene vode određuju se hidroksid, karbonat i hidrogenkarbonat, što se u slučaju kontinuiranog mjerenja pH-metrom zamjenjuje izravnim očitanjem pH sirove odnosno izbistrene vode.

Tablica 4 – Prosječni pH i m-alkalitet sirove, odnosno izbistrene vode na ulazu/izlazu iz flokulatora u razdoblju od listopada 2009. do kolovoza 2010.

Table 4 – Average pH and m-alkalinity values of raw and clarified water at the inlet/outlet of the clarification reactor in the period from October 2009 to August 2010

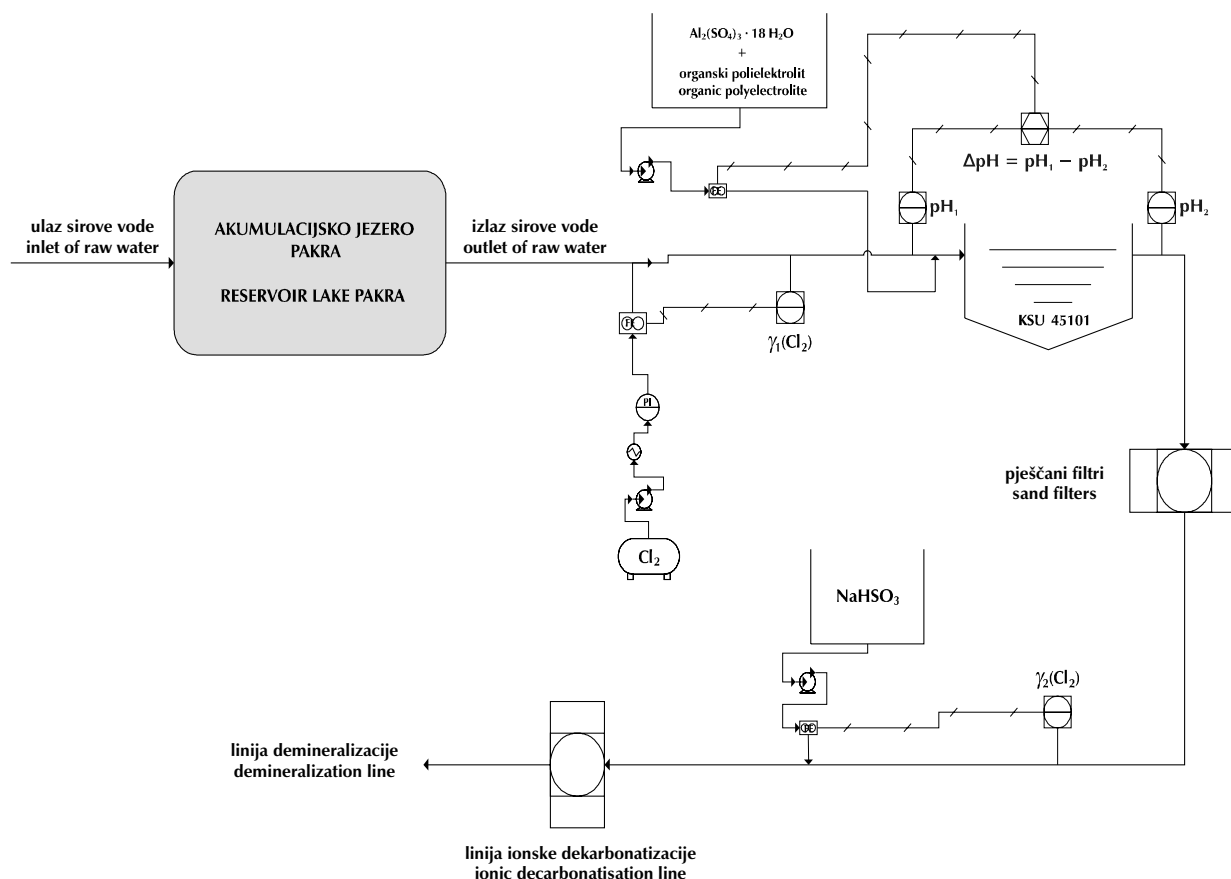
	Ulaz sirove vode u KSU45101 Inlet of raw water in KSU45101	Izlaz izbistrene vode iz KSU45101 Outlet of clarified water from KSU45101	Razlika Difference
pH	7,64	6,93	0,71
m-alkalitet / mmol L^{-1} m-alkalinity / mmol L^{-1}	1,88	1,23	0,65
$\gamma(\text{KMnO}_4) / \text{mg L}^{-1}$	24,00	8,76	15,24

Na temelju prikazanih laboratorijskih određivanja koncentracija slobodnog Cl_2 , pH i m-alkalitet u sirovoj i izbistrenoj vodi predložen je poboljšani sustav kontinuiranog praćenja procesa dezinfekcije i bistenja sirove vode koji učinkovito može zamijeniti postojeći sustav. Predloženi poboljšani sustav kontinuiranog praćenja procesa bistenja sirove vode akumulacijskog jezera Pakra za potrebe energetske i proizvodne postrojenja Petrokemije d. d. prikazan je na slici 3.

Ako se uzme u obzir da je planirani utrošak plinovitog Cl_2 $0,003 \text{ kg m}^{-3}$, a NaHSO_3 $0,004 \text{ kg m}^{-3}$ te ako se uzme u obzir da se na godišnjoj razini obradi oko $6\,500\,000 \text{ m}^3$ sirove vode za potrebe energetske i proizvodne postrojenja Petrokemije d. d., dolazi se do uštede od oko $3\,000 \text{ kg}$ na plinovitom Cl_2 , odnosno oko $13\,000 \text{ kg}$ na NaHSO_3 . Osim uštede navedenih kemikalija ostvaruje se i učinkovita kontinuirana zaštita ionskih izmjenjivača od eventualne oksidacije funkcionalnih skupina. Kontinuiranim mjerenjem razlike pH na ulazu odnosno izlazu iz flokulatora za bistenje sirove vode dobiva se učinkovit sustav praćenja procesa bistenja sirove vode, koji se do sada oslanjao na vizualnu procjenu operatera te 12-satne laboratorijske analize određivanja m-alkalitet, koje su također pod utjecajem subjektivnog određivanja završne točke titracije na temelju promjene boje indikatora.

Zaključak

Pokazano je da predloženi poboljšani sustav kontinuiranog procesa praćenja bistenja sirove vode može učinkovito zamijeniti postojeći sustav. Postavljenjem *in situ* kontinuiranih mjerila koncentracija slobodnog Cl_2 te pH-metara na predložene lokacije omogućila bi se godišnja ušteda na plinovi-



Slika 3 – Procesna shema predloženog poboljšanog kontinuiranog sustava praćenja procesa bistrenja sirove vode akumulacijskog jezera Pakra za potrebe energetske i proizvodne postrojenja Petrokemije d. d.

Fig. 3 – Process scheme of proposed improved continuous system of monitoring clarification of the raw water from reservoir lake Pakra for energy and production facilities of Petrokemija d. d.

tom Cl_2 od 15 %, odnosno na NaHSO_3 od 50 %. Uz navedene uštede postigao bi se potpuno siguran rad ionskih izmjenjivača i njihova zaštita od eventualne oksidacije funkcionalnih skupina te gubitka radnog kapaciteta izmjene iona. Osim toga, postigao bi se pouzdaniji rad tehnološkog procesa bistrenja sirove vode izbjegavanjem utjecaja operaterova subjektivnog vizualnog određivanja učinkovitosti bistrenja, odnosno laboratorijskog određivanja m-alkaliteta.

- Q – obujamski protok, $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$
 – volume flow rate, $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$
- q – maseni protok, kg h^{-1}
 – mass flow rate, kg h^{-1}
- γ – masena koncentracija, mg L^{-1}
 – mass concentration, mg L^{-1}
- V – obujam, m^3
 – volume, m^3

Popis simbola List of symbols

- CaT – kalcijeva tvrdoća, $^\circ\text{dH}$
 – calcium hardness, $^\circ\text{dH}$
- c – množinska koncentracija, mmol L^{-1}
 – amount concentration, mmol L^{-1}
- GVE – granična vrijednost emisije
 – emission limit value
- $n. m.$ – nadmorska visina
 – elevation
- p – tlak, bar
 – pressure, bar
- UT – ukupna tvrdoća, $^\circ\text{dH}$
 – overall hardness, $^\circ\text{dH}$

Literatura References

1. S. W. Krasner, M. J. McGuire, J. G. Jacangelo, The occurrence of disinfection by-products in US drinking water, *J. Am. Water Works Assoc.* **81** (1989) 41–53.
2. Z. Song, C. J. William, R. G. J. Edyvean, Treatment of tannery wastewater by chemical coagulation, *Desalination* **164** (2004) 249–259.
3. P. Jarvis, B. Jefferson, S. A. Parsons, Flocc structural characteristics using conventional coagulation for a high doc, low alkalinity surface water source, *Water Research* **40** (2006) 2727–2737.
4. A. Koohestanian, M. Hosseini, Z. Abbasian, The Separation Method for Removing of Colloidal Particles from Raw Water, *Am.-Euras. J. Agric. & Environ. Sci.* **4** (2) (2008) 266–273.

5. V. Korać, Primjena ionskih izmjenjivača, Udruženje za tehnologiju vode, Beograd, 1986., str. 104–105.
6. V. Korać, Tehnologija vode za potrebe industrije, 2. izdanje, Udruženje za tehnologiju vode, Beograd, 1985., str. 63–102.
7. J. R. Brault, Water Treatment Handbook, Vol.1, Degermont, Paris, 1991., str. 131–197.
8. ISO 5667-3:2003, Water quality – Sampling – Part 3: Guidance on the preservation and handling of water samples.
9. STP148D-EB, Manual on Industrial Water and Industrial Waste Water, Chapter VI – Sampling and Flow Measurement of Industrial Water and Industrial Waste Water.
10. ASTM 1253-57, Standard Test Methods of Test for Residual Chlorine in Industrial Water.
11. ASTM 1291-57, Standard Test Methods for Chlorine Requirement of Industrial Water and industrial Waste Water.
12. ASTM D1293-99 (2005), Standard Test Methods for pH of Water.
13. ISO 9963-1:1994, Water quality – Determination of alkalinity – Part 1: Determination of Total and Composite alkalinity.
14. ASTM D1067-57T, Tentative Methods of Test for Acidity and Basicity (Alkalinity) in Industrial Water and Industrial Waste Water.
15. ASTM D511-09, Standard Test Methods for Calcium and Magnesium in Water.
16. ISO 6058:1984, Water Quality – Determination of Calcium Content – EDTA titrimetric method.
17. ASTM D1069-58, Standard Methods of Test for Suspended and Dissolved Matter in Industrial Water and Industrial Waste Water.
18. ASTM D1252-58T, Tentative Method of Test for Chemical Oxygen Demand (Dichromate Oxygen Demand) of Industrial Water and Industrial Waste Water.
19. ASTM D1256-59T Tentative Scheme for Analysis of Industrial Water and Industrial Waste Water.
20. E. A. Stern, Theory of the Anharmonic Properties of Solids, *Phys. Rev.* **111** (1958) 786–797.
21. K. J. Hsü, Physics of Sedimentology, Springer-Verlag, Berlin, 1986., str. 25–28.

SUMMARY

Optimization of the Clarification System for Raw Water from the Pakra Reservoir Lake

N. Zečević

The first step in processing raw water from the Pakra lake for use in fertilizer production at Petrokemija is oxidation of total organic carbon matter with gaseous chlorine, Cl_2 . Thereupon it is clarified and filtered with the help of a clarification reactor and sand filters. Construction of the clarification reactor and process sand filters enables only the removal of the suspended matter from the raw water, without affecting its overall hardness. Process control of the clarification reactor and removal of the suspended matter from the raw water is achieved by adding corresponding mass concentration water solutions of aluminum sulphate, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ and organic polyelectrolyte. The effectiveness of flocculation is carried out by laboratory determination of the m-alkalinity difference between inlet and outlet of raw water from the clarification reactor. For the most effective clarification of raw water, the optimal empirical value of the m-alkalinity difference is 0.65 mmol L^{-1} in the pH range of raw water from 7.0 to 8.0. Prior to processing clarified water by ionic decarbonatisation and demineralisation for protection of the ionic exchange resin from excess free Cl_2 , a corresponding mass concentration of a sodium bisulfite water solution, NaHSO_3 , is added. An improved system is proposed for continuous measurement of mass concentrations of free Cl_2 in raw and clarified water, and pH difference value at the inlet and outlet of the clarification reactor. The proposed system can achieve optimal dosage of gaseous Cl_2 in the raw water, improving the clarification process in the reactor as well as optimal dosage of water solution of NaHSO_3 . It is shown that the average pH difference from 0.65 to 0.75 at the inlet and outlet of the clarification reactor in the pH range of the raw water from 7.0 to 8.0 is an equally effective replacement for the laboratory determination of m-alkalinity. Also shown is the connection between dosage mass of the gaseous Cl_2 in the raw water, pH difference value at the inlet and outlet of the clarification reactor and dosage mass of the NaHSO_3 . The proposed system for the continuous measurement of mass concentration of free Cl_2 and pH values in the raw and clarified water achieved a better and safer system of processing raw water with annual savings of gaseous Cl_2 of 15 % and NaHSO_3 of 50 %.

Petrokemija d. d., Fertilizer production,
Facilities for water treatment, 44 320 Kutina, Croatia

Received September 1, 2010
Accepted June 2, 2011